

218°²⁾; $[\alpha]_D^{25}$: -60.0° ($c = 0.71$; in Wasser); Lit.: -54.4°¹⁾ (in Methanol); -64.0°²⁾ (in Wasser).

4.6-Benzal-methyl- α -D-glucosaminid-hydrochlorid (VI) wird wie das β -Anomere V dargestellt. 60 mg IV ergeben 46 mg (74% d. Th.) des Hydrochlorids. Schmp. 215–216° (Zers.), $[\alpha]_D^{25}$: +91.4° ($c = 0.3$; in Wasser).

C₁₄H₁₉NO₅·HCl (317.8) Ber. C 52.89 H 6.35 N 4.41 Gef. C 52.92 H 6.22 N 4.38

3-O-Acetyl-4.6-benzal-N-acetyl-methyl- α -D-glucosaminid (VII): 14 mg VI mit 0.1 ccm Pyridin und 0.07 ccm Acetanhydrid ergeben 10 mg (63% d. Th.) Rohprodukt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Äther/Petroläther Schmp. 210–211°, $[\alpha]_D^{25}$: +37.8° ($c = 0.06$; in Chloroform). Lit.¹²⁾: Schmp. 235°, $[\alpha]_D$: +45.5° (in Chloroform).

3-O-Acetyl-4.6-benzal-N-acetyl-methyl- β -D-glucosaminid (VIII): Acetylierung von 100 mg V ergibt 70 mg Rohprodukt (61% d. Th.). Aus Äthanol farblose Nadeln; Schmp. 300–301° $[\alpha]_D^{25}$: -95.1° ($c = 0.48$; in Chloroform). Lit.¹²⁾: Schmp. 158°, $[\alpha]_D$: -12.9°.

C₁₈H₂₃NO₇ (365.4) Ber. C 59.17 H 6.35 N 3.83 Gef. C 59.02 H 6.05 N 3.98

3.4.6-Tri-O-acetyl-N-acetyl-methyl- β -D-glucosaminid (IX): 100 mg VIII werden mit 2 ccm 60-proz. Essigsäure 45 Min. auf dem Dampfbad erhitzt, i. Vak. zum Sirup eingedampft und dieser über Nacht mit Pyridin/Acetanhydrid acetyliert. Das krist. Rohprodukt wird aus Aceton/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 62 mg (63% d. Th.), Schmp. 157–159°, $[\alpha]_D^{25}$: -21.4° ($c = 0.33$; in Methanol). Lit.^{13b)}: Schmp. 163–164°, $[\alpha]_D$: -24.4°.

SISIR KUMAR GUHA, JNANENDRA NATH CHATTERJEA und AMIYA KUMAR MITRA

Studien über einige Thioindigoide und verwandte Verbindungen, III¹⁾

Aus dem Chemical Laboratory, Science College Patna (Indien)

(Eingegangen am 27. Mai 1961)

[Acenaphthen-(1')]-[4-, 6- und 7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo und 4-, 6- und 7-Methoxy-3-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-thionaphthene wurden dargestellt. Der Vergleich ihrer Farben, der Ausfärbungen auf Baumwolle und der Absorptionsmaxima mit denjenigen der entsprechenden, früher studierten 5-Methoxy-Derivate zeigte, daß die Farbtiefe in folgender Reihe der Methoxy-Substitution abnimmt: 5->7->4->6-. Die Farbtiefe der Stammverbindungen kommt derjenigen der 7-Methoxy-Derivate am nächsten.

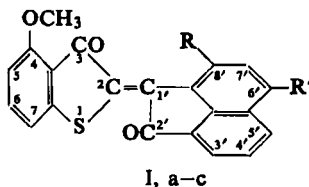
In der II. Mitteil.¹⁾ wurde über die Darstellung von [Acenaphthen-(1')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffen berichtet. Ihre Farben waren tiefer als diejenigen der entsprechenden 5-Methyl- und 5-Halogen-Derivate. Im folgenden werden Dar-

¹⁾ S. K. GUHA, J. N. CHATTERJEA und A. K. MITRA, Chem. Ber. 92, 2771 [1959].

stellung, Farben und färberische Eigenschaften von [Acenaphthen-(1')]-[4-, 6- und 7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffen (A, B, C) und 4-, 6- und 7-Methoxy-3-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-thionaphthenen (D, E, F) beschrieben. Hierdurch wird Klarheit gewonnen über den Einfluß, den die Substitution durch die Methoxygruppe in 4 möglichen verschiedenen Stellungen bei beiden Verbindungsreihen auf die Farbtiefe ausübt und so eine Beziehung zwischen Farbe und chemischer Konstitution bei den isomeren Methoxy-Farbstoffen beider Reihen ermittelt.

A. [ACENAPHTHEN-(1')]-[4-METHOXY-THIONAPHTHEN-(2)]-INDIGOFARBSTOFFE (I, a—c)

Diese Farbstoffe sind bräunlich-rote, hell violettrote und bräunliche kristallisierte Substanzen. In Tetrachlorkohlenstoff und Äthanol lösen sie sich spärlich. Die Stammverbindung Ia löst sich in Dioxan, wenig in Benzol. Das 6'-Brom-(Ib) und das 8'-Methoxy-Derivat (Ic) lösen sich mäßig in Benzol und Dioxan. In kalter starker Schwefelsäure lösen sich Ia und Ib mit grüner, Ic mit violetter Farbe. In der Dithionit-Küpe bei 60—65° sind sie analog zu den [Indol-(3')]-[4-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffen²⁾ schwer reduzierbar, und selbst nach sehr langer Einwirkung können auf Baumwolle zwar einheitliche, aber nicht vollentwickelte Tönungen aus blauer Küpe erhalten werden.

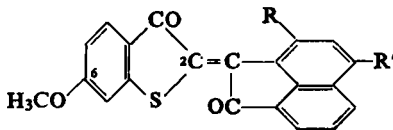


	a	b	c
R	H	H	-OCH ₃
R'	H	Br	H

I, a—c

B. [ACENAPHTHEN-(1')]-[6-METHOXY-THIONAPHTHEN-(2)]-INDIGOFARBSTOFFE (II, a—c)

Die Farbstoffe dieser Reihe bilden orangegelbe und zinnberrote Kristalle. Sie lösen sich in Benzol und Dioxan, spärlich in Äthanol. In Tetrachlorkohlenstoff ist IIc löslich, IIa und IIb lösen sich darin nur wenig. Mit starker Schwefelsäure ergeben IIa und IIb schmutzig grüne, IIc rötlich violette Lösungen. Die Ausfärbungen auf Baumwolle der Derivate IIa und IIb aus violettblauer alkalischer Dithionit-Küpe bei 60—65° sind voll und einheitlich entwickelt, ebenso erhält man von IIc bei 65—70° hübsche Ausfärbungen aus grünlich-blauer Küpe.



	a	b	c
R	H	H	-OCH ₃
R'	H	Br	H

II, a—c

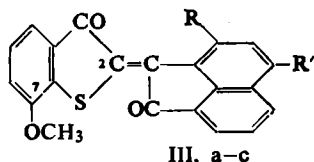
C. [ACENAPHTHEN-(1')]-[7-METHOXY-THIONAPHTHEN-(2)]-INDIGOFARBSTOFFE (III, a—c)

Die Farbstoffe sind violettrot, rötlich-violett und tief rötlich-violett und wolligkristallin. Die Stammverbindung IIIa und das Dimethoxy-Derivat IIIc lösen sich

²⁾ S. K. GUHA, J. N. CHATTERJEA und A. K. MITRA, Chem. Ber. 94, 2295 [1961].

spärlich in Tetrachlorkohlenstoff, III b löst sich darin mäßig. In Benzol löst sich das Brom-Derivat III b, während III a und III c nur wenig löslich sind. In kalter starker Schwefelsäure erhält man grüne Lösungen. Einheitliche schöne Farbtöne auf Baumwolle liefern III a und III b aus blauer Küpe bei 60–65°, III c jedoch ergibt auch bei 65–70° nur schwache Ausfärbungen aus hellblauer Küpe.

Vergleich der Farbtiefe und der Absorptionsmaxima: Die vergleichende Prüfung der Farbe, der Ausfärbung auf Baumwolle und der Absorptionsmaxima (Tab. 1) der aus Acenaphthenchinonen dargestellten 4-, 6- und 7-Methoxy-Farbstoffe und der



	a	b	c
R	H	H	-OCH ₃
R'	H	Br	H

früher beschriebenen entsprechenden 5-Methoxy-Derivate ergab, daß die Farbtiefe in folgender Reihe abnimmt: 5- > 7- > 4- > 6-Methoxy. Der Stammfarbstoff steht in der Farbtiefe dem 7-Methoxy-Derivat am nächsten.

Tab. 1. Absorptionsmaxima der isomeren [Acenaphthen-(1')]-[4-, 5-, 6- und 7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigoFarbstoffe und ihrer Stammverbindungen in XyloL-Lösung

	m μ
[Acenaphthen-(1')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	537
[Acenaphthen-(1')]-[7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	528
[Acenaphthen-(1')]-[4-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	473
[Acenaphthen-(1')]-[6-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	460
[Acenaphthen-(1')]-[thionaphthen-(2)]-indigo	477.5
[6'-Brom-acenaphthen-(1')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	539
[6'-Brom-acenaphthen-(1')]-[7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	530
[6'-Brom-acenaphthen-(1')]-[4-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	476
[6'-Brom-acenaphthen-(1')]-[6-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	462
[6'-Brom-acenaphthen-(1')]-[thionaphthen-(2)]-indigo	518
[8'-Methoxy-acenaphthen-(1')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	540
[8'-Methoxy-acenaphthen-(1')]-[7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	535
[8'-Methoxy-acenaphthen-(1')]-[4-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	486
[8'-Methoxy-acenaphthen-(1')]-[6-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	474
[8'-Methoxy-acenaphthen-(1')]-[thionaphthen-(2)]-indigo	524

Obwohl die Reihenfolge in der Änderung der Farbtiefe bei den isomeren Methoxy-Derivaten in der Acenaphthenchinon-Reihe und in der Isatinreihe im allgemeinen ähnlich ist, so ist doch auf einen Hauptunterschied hinzuweisen: bei der [Acenaphthen-(1')]-[thionaphthen-(2)]-indigo-Reihe führt die Substitution der Stammverbindung durch -OCH₃ an C-5 und C-7 zur Farbvertiefung, die Substitution an C-4 und C-6 zur Aufhellung, bei der [Indol-(3')]-[thionaphthen-(2)]-indigo-Reihe führt bei sonst gleichem Verhalten auch die Substitution mit -OCH₃ an C-4 zur Farbvertiefung.

Die Untersuchungen an den hier beschriebenen vier Klassen von Methoxy-Derivaten sowie an den chlor-³⁾ und methyl-⁴⁾substituierten Farbstoffen der Acenaphthen-

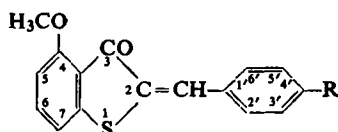
³⁾ S. K. GUHA und A. K. SINHA, J. Indian chem. Soc. 34, 771 [1957]; C. A. 52, 6797 [1958].

⁴⁾ S. K. GUHA, J. Indian chem. Soc. 21, 91 [1944]; C. A. 39, 1539 [1945].

chinon-Reihe haben gezeigt, daß für die Veränderung der Farbtiefe bisher noch keine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit angegeben werden kann, sie erlauben jedoch die Feststellung, daß die Substituenten $-OCH_3$, Cl und CH_3 am C-5 des Thionaphthenrings der [Acenaphthen-(1')]-[thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe zu maximaler Farbvertiefung führen, während ihre Einführung am C-6 die größte Aufhellung ergab. Die Farbtiefe der 4- und 7-substituierten Farbstoffe liegt zwischen derjenigen der 5- und 6-substituierten.

D. 4-METHOXY-3-OXO-2-BENZYLIDEN-2,3-DIHYDRO-THIONAPHTHENE (IV, a-c)

Die gelben, bräunlichgelben und hellvioletten Kristalle dieser Reihe lösen sich in Äthanol und Benzol. IVa und IVc sind in Tetrachlorkohlenstoff und Dioxan löslich, IVb löst sich darin nur mäßig.

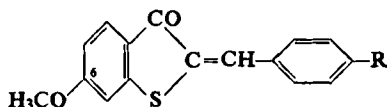


IV, a-c

- a: R = H
- b: R = NO_2
- c: R = $N(CH_3)_2$

E. 6-METHOXY-3-OXO-2-BENZYLIDEN-2,3-DIHYDRO-THIONAPHTHENE (V, a-c)

Die hell zitronengelben, tiefgelben und tiefrot glänzenden Farbstoffe lösen sich in Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan, Benzol und Äthanol; Vb ist in Äthanol nur mäßig löslich.

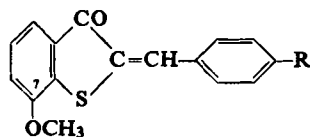


V, a-c

- a: R = H
- b: R = NO_2
- c: R = $N(CH_3)_2$

F. 7-METHOXY-3-OXO-2-BENZYLIDEN-2,3-DIHYDRO-THIONAPHTHENE (VI, a-c)

Die Farbstoffe bilden gelbe, gelblichbraune und hellorange Nadeln, deren Löslichkeit der Reihe E ähnlich ist.



VI, a-c

- a: R = H
- b: R = NO_2
- c: R = $N(CH_3)_2$

Vergleich der Farbtiefe und der Absorptionsmaxima: Die unter D, E und F beschriebenen Farbstoffe geben auf Baumwolle aus alkalischer Dithionitküpe keine guten Ausfärbungen. Der Vergleich ihrer Farben und Absorptionsmaxima (Tab. 2) zeigte

jedoch, daß sie sich in der Veränderung der Farbtiefe wie die isomeren Methoxy-Derivate der Acenaphthenchinon-Reihe verhalten mit der Ausnahme, daß das 3-Oxo-2-[4'-nitro-benzyliden]-2.3-dihydro-thionaphthen in der Farbtiefe nicht dem 7-, sondern dem 4-Methoxy-Derivat am nächsten steht.

Tab. 2. Absorptionsmaxima der isomeren 4-, 5-, 6- und 7-Methoxy-3-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-thionaphthene und ihrer Stammverbindungen in Xylol-Lösung

	m μ
5-Methoxy-3-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-thionaphthen	456
7-Methoxy-3-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-thionaphthen	446
4-Methoxy-3-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-thionaphthen	426
6-Methoxy-3-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-thionaphthen	410
3-Oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-thionaphthen ⁵⁾	434
5-Methoxy-3-oxo-2-[4'-nitro-benzyliden]-2.3-dihydro-thionaphthen	466
7-Methoxy-3-oxo-2-[4'-nitro-benzyliden]-2.3-dihydro-thionaphthen	460
4-Methoxy-3-oxo-2-[4'-nitro-benzyliden]-2.3-dihydro-thionaphthen	454
6-Methoxy-3-oxo-2-[4'-nitro-benzyliden]-2.3-dihydro-thionaphthen	428
3-Oxo-2-[4'-nitro-benzyliden]-2.3-dihydro-thionaphthen ⁶⁾	450
5-Methoxy-3-oxo-2-[4'-dimethylamino-benzyliden]-2.3-dihydro-thionaphthen	491
7-Methoxy-3-oxo-2-[4'-dimethylamino-benzyliden]-2.3-dihydro-thionaphthen	482
4-Methoxy-3-oxo-2-[4'-dimethylamino-benzyliden]-2.3-dihydro-thionaphthen	471
6-Methoxy-3-oxo-2-[4'-dimethylamino-benzyliden]-2.3-dihydro-thionaphthen	460
3-Oxo-2-[4'-dimethylamino-benzyliden]-2.3-dihydro-thionaphthen	478

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die [*Acenaphthen-(1')-(4-, 6- und 7-methoxy-thionaphthen-(2))-indigofarbstoffe*] sind in Tab. 3 beschrieben. Sie wurden durch 15–20 Min. langes Erhitzen der Ansätze in Eisessig in Gegenwart einiger Tropfen konz. Salzsäure dargestellt und aus Eisessig umkristallisiert.

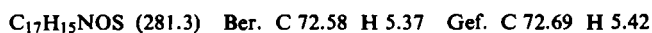
Die 4-, 6- und 7-Methoxy-3-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-thionaphthene (Tab. 4) wurden durch kurzes Erhitzen der Ansätze in absol. Äthanol unter Zusatz von wenig konz. Salzsäure erhalten und aus Äthanol umkristallisiert, falls nicht anders angegeben.

In den Tabellen 3 und 4 bedeuten B, C und D 4-, 6- bzw. 7-Methoxy-3-hydroxy-thionaphthen. Die Ausbeute-Angaben beziehen sich auf umkristallisierte Produkte.

5-Methoxy-3-oxo-2-[4'-dimethylamino-benzyliden]-2.3-dihydro-thionaphthen: 0.15 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und 0.18 g 3-Hydroxy-5-methoxy-thionaphthen ergaben 0.21 g (68% d. Th.) tief orangerote Nadeln, die bei 187° erweichten und bei 191–192° schmolzen. Kalte starke Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.



3-Oxo-2-[4'-dimethylamino-benzyliden]-2.3-dihydro-thionaphthen: Aus je 0.2 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und 3-Hydroxy-thionaphthen. Ausb. 0.12 g (32% d. Th.) tief orangerote, glänzende Prismen, Schmp. 171–172°, die sich in kalter starker Schwefelsäure mit prachtvoll violetter Farbe lösen.



⁵⁾ a) P. FRIEDLÄNDER, Mh. Chem. 30, 347 [1909]; b) K. AUWERS und F. ARNDT, Ber. dtSCH. chem. Ges. 42, 537 [1909].

⁶⁾ I. c. 5a); J. N. CHATTERJEA und K. PRASHAD, J. Indian chem. Soc. 31, 203 [1954]; C. A. 49, 9614 [1955].

Tab. 3. [Acenaphthen-(1')]-[4-, 6- und 7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe

Farbstoff	Ansatz	Ausb. (% d. Th.)	Aussehen Schmp.	Farbton auf Baumwolle	Analyse		
					Ber. C Gef. C	H H	
Ia	0.12 g Acenaphthenchinon + 0.12 g B	0.17 g (75%)	Büschel bräunlichroter Rosetten, gepulvert: violettrot 269—270°	hell violettrot	$C_{21}H_{12}O_3S$ (344.4)	73.23 73.59	3.51 3.61
Ib	0.17 g 5-Brom-acenaphthen- chinon + 0.12 g B	0.21 g (74%)	hell violettrote wollige Masse 280—281°	violettrot, tiefer als Ia	$C_{21}H_{11}BrO_3S$ (423.3)	59.58 59.62	2.61 2.82
Ic	0.14 g 3-Methoxy-acenaphthen- chinon + 0.12 g B	0.16 g (66%)	kleine, glänzende braune Nadeln, gepulvert: hell violettrot 273—274°	rosa	$C_{22}H_{14}O_4S$ (374.4)	70.57 70.61	3.76 3.80
IIa	0.12 g Acenaphthenchinon + 0.12 g C	0.16 g (71%)	orangegelbe wollige Kristalle 292°	orangegelb	$C_{21}H_{12}O_3S$ (344.4)	73.23 73.14	3.51 3.21
IIb	0.17 g 5-Brom-acenaphthenchinon + 0.12 g C	0.20 g (71%)	orangegelbe Nadeln, tiefer farbig als IIa 276°	tief orangegelb	$C_{21}H_{11}BrO_3S$ (423.3)	59.58 59.21	2.61 2.70
IIc	0.14 g 3-Methoxy-acenaphthen- chinon + 0.12 g C	0.17 g (71%)	glänzende zinnberrote Nadeln 265°	orangegelb	$C_{22}H_{14}O_4S$ (374.4)	70.57 70.52	3.76 3.82
IIIa	0.18 g Acenaphthenchinon + 0.18 g D	0.25 g (73%)	rötlich-violette wollige Masse 283—284°	violettrot	$C_{21}H_{12}O_3S$ (344.4)	73.23 73.25	3.51 3.73
IIIb	0.35 g 5-Brom-acenaphthen- chinon + 0.24 g D	0.40 g (71%)	wie III a 294—295°	tiefer violettrot als IIIa	$C_{21}H_{11}BrO_3S$ (423.3)	59.58 59.72	2.61 2.49
IIIc	0.21 g 3-Methoxy-acenaphthen- chinon + 0.18 g D	0.25 g (67%)	dunkel rötlich-violette Nadeln, Schmp. oberhalb von 315°	rosa	$C_{22}H_{14}O_4S$ (374.4)	70.57 70.23	3.76 3.98

Tab. 4. 4-, 6- und 7-Methoxy-3-oxo-2-benzyliden-2,3-dihydro-thionaphthene

Farbstoff	Ansatz	Ausb. (% d. Th.)	Aussehen Schmp.	Farbe in kalter starker Schwefelsäure	Ber. Gef.	Analyse		
						C	H	N
IVa	0.21 g Benzaldehyd + 0.36 g B	0.37 g (70%)	lange, gelbe Nadeln 174—175°	violett	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ S (268.3)	71.62 71.41	4.50 4.72	— —
IVb	0.44 g <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd + 0.48 g B	0.64 g (73%)	bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig) 270°	blau	C ₁₆ H ₁₁ NO ₄ S (313.3)	—	—	4.47 4.15
IVc	0.44 g <i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd + 0.48 g B	0.6 g (70%)	glänzende hellviolette Plättchen, gepulvert: orange 204—205°	kobaltblau	C ₁₈ H ₁₇ NO ₂ S (311.3)	—	—	4.49 4.52
Va	0.21 g Benzaldehyd + 0.36 g C	0.31 g (73%)	hell zitronengelbe kleine Nadeln 175°	rötlich-gelb	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ S (268.3)	71.62 71.31	4.50 4.39	— —
Vb	0.33 g <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd + 0.36 g C	0.46 g (70%)	tiefgelbe Nadeln 252°	rötlich-gelb	C ₁₆ H ₁₁ NO ₄ S (313.3)	—	—	4.47 4.77
Vc	0.33 g <i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd + 0.36 g C	0.42 g (67%)	glänzende tiefrote Prismen 168°	rötlich-gelb	C ₁₈ H ₁₇ NO ₂ S (311.3)	—	—	4.49 4.61
VIa	0.17 g Benzaldehyd + 0.3 g D	0.32 g (73%)	gelbe Nadeln 130—131°	grünlich-violett	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ S (268.3)	71.62 71.52	4.50 4.91	— —
VIb	0.2 g <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd + 0.24 g D	0.32 g (78%)	gelblich-braune kleine Nadeln 247—248°	bläulich-grün	C ₁₆ H ₁₁ NO ₄ S (313.3)	—	—	4.47 4.24
VIc	0.3 g <i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd + 0.36 g D	0.43 g (69%)	faserige hellorange Nadeln 295°	blau	C ₁₈ H ₁₇ NO ₂ S (311.3)	—	—	4.49 4.71